

PRODUCTION OF SLURRY FOR CERAMIC GREEN SHEET

Publication number: JP9295870 (A)

Publication date: 1997-11-18

Inventor(s): KOJIMA NOBORU; SUZUKI YASUO

Applicant(s): FUJI ELECTROCHEMICAL CO LTD

Classification:

- **International:** C04B35/622; B28C1/02; C04B35/622; B28C1/00; (IPC1-7): C04B35/622; B28C1/02

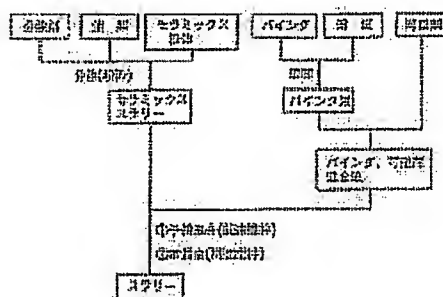
- **European:**

Application number: JP19960129215 19960426

Priority number(s): JP19960129215 19960426

Abstract of JP 9295870 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a slurry for ceramic green sheets, capable of producing a uniformly dispersed slurry not containing a lump. **SOLUTION:** Ceramic powder is uniformly dispersed in a solvent to produce a ceramic slurry. Separately, a binder is uniformly dissolved in a solvent to produce a binder solution, and the binder solution is compounded with a plasticizer and subsequently uniformly stirred to produce a binder-plasticizer mixture solution in which the entanglement state of the binder is sufficiently loosed. The ceramic slurry and the binder-plasticizer solution are converted into low viscosity states at temperatures of ≥ 30 deg.C (the difference between the temperatures is ≤ 30 deg.C), respectively. The binder-plasticizer mixture solution is added to the ceramic slurry, preliminarily homogeneously mixed under slow stirring in a short time, and subsequently stirred at a high speed in a high viscosity state at ≤ 30 deg.C in a short time, while giving a strong shear force to the ceramic particles, etc. Thus, the uniformly dispersed slurry is produced.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-295870

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/622			C 0 4 B 35/00	D
B 2 8 C 1/02			B 2 8 C 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-129215

(22) 出願日 平成8年(1996)4月26日

(71) 出願人 00023/721

富士電気化学株式会社
東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 小島 暢
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72) 発明者 鈴木 靖生
東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

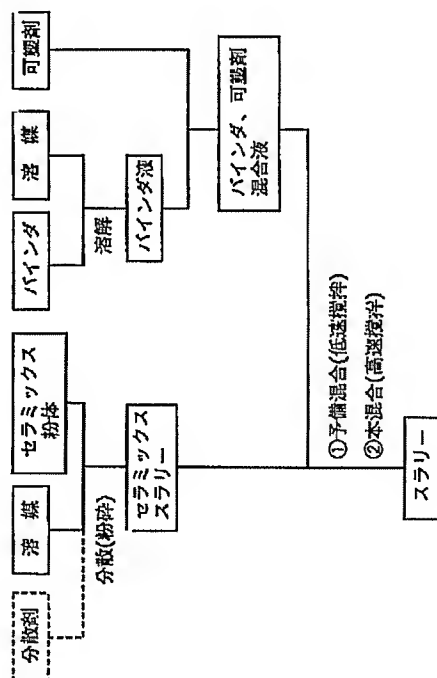
(74) 代理人 弁理士 松井 伸一

(54) 【発明の名称】 セラミックスグリーンシート用スラリーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塊がなく、また均一に分散されたスラリーを製造することのできるセラミックスグリーンシート用スラリーの製造方法を提供すること

【解決手段】 セラミックス粉体を溶媒に均一に分散させてセラミックススラリーを製造する。これとは別にバインダを溶媒に均一に溶解させてバインダ液を製造し、さらにバインダ液に可塑剤を添加して、攪拌し均一に混合させ、バインダの絡み具合が十分にほぐれたバインダ可塑剤混合液を製造する。そして、それぞれ30℃以上の低粘度(温度差は10℃以下)にし、バインダ可塑剤混合液をセラミックススラリーに加え、低速攪拌した予備混合を行うことにより、短時間で均一に混合させ、次いで、30℃以下の高粘度の状態では高速攪拌することにより、セラミックス粒子等に強い剪断力を与え短時間で均一に分散されたスラリーを製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス粉体と溶媒を用いてセラミックススラリーを製造し、

このセラミックススラリーの製造とは別にバインダを溶媒に均一に溶解させてバインダ液を製造し、

次いで、上記バインダ液に可塑剤を添加・混合してバインダ可塑剤混合液を製造し、

その後、上記バインダ可塑剤混合液と上記セラミックススラリーをそれぞれ30℃以上でかつ両者の温度差が10℃以下にした低粘度の状態の前記バインダ可塑剤混合液を前記セラミックススラリーに混ぜるとともに低速攪拌する予備混合を行い、

次いで、前記予備混合で得られたスラリーを、30℃以下に低下させて高粘度にした状態で高速攪拌する本混合を行うようにしたセラミックスグリーンシート用スラリーの製造方法。

【請求項2】 前記バインダとしてポリビニルブチラールを用い、かつ前記可塑剤としてジブチルフタレートを用いることを特徴とする請求項1記載のセラミックスグリーンシート用スラリーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、セラミックスグリーンシート用スラリーの製造方法に関するもので、より具体的には、各材料を混合するスラリーの作成工程の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のセラミックスグリーンシートの製造方法としては、図2に示すように、セラミックス粉体に粉状のバインダ、可塑剤、溶剤並びに分散剤等をボールミルなどの攪拌手段内にそれぞれ充填し、それらを同時にまとめて攪拌し混合することによりスラリーを製造する。そして、その様にして製造されたスラリーをドクターブレード法などにより所定の厚さのシート状に形成した後、加熱乾燥させることによりグリーンシートを製造するようにしている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来のスラリーの製造方法では、混合時に各材料を均一に混ぜることができず、塊が生じてしまうことがある。すると、均一に分散されたスラリーが得られず、よって高品質なグリーンシートを製造することができなかった。すなわち、シート状に形成した際にシートの引っ張り強度や接着強度が十分に得られないばかりか、積層し焼成した際の収縮率が部分的に異なるため寸法精度が十分に得られなくなるという問題を生じる。このことは、高重合度のバインダを混合する場合に顕著に現れる。

【0004】また、このような従来の製造方法では各材料が均一に混ざりにくかったため、攪拌・混合に長時間

を要し製造効率が悪いばかりでなく、たとえ長時間攪拌したとしても上記した如く完全に均一にすることはできなかった。

【0005】係る問題を解決するため、本出願人は、先に特願平7-46628（特開平8-26832）にて、以下のような発明を行った。本発明の実施の形態である図1を参照して説明すると、セラミックス粉体を溶媒に均一に分散させてセラミックススラリーを製造する。これとは別にバインダを溶媒に均一に溶解させてバインダ液を製造する。このようにそれぞれ別々に溶媒に分散・溶解しているので、ともに均一に溶解される。さらに、バインダ液に可塑剤を添加して、攪拌し均一に混合させることにより、バインダの絡み具合が十分にほぐれたバインダ可塑剤混合液を製造する。そして、このようにして製造したバインダ可塑剤混合液と上記セラミックススラリーを混合してスラリーを製造するが、両者はともに液状であるので、混合しやすく全体に均一に混ざり合う。なお、この最終的にバインダ可塑剤混合液とセラミックススラリーとを混合する処理工程として、両者を同一の容器内にそれぞれ供給した状態で、ボールミルを用いて20時間程度攪拌するようにしている。

【0006】上記方法によれば、図2に示した従来の混合方法に比べて、確実かつ均一にしかも短時間で攪拌することができるものの、それでも最終の攪拌工程で20時間程度要していた。

【0007】本発明は、上記した背景に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、上記各種の問題点を解決し、塊がなく、また均一に分散されたスラリーを短時間で製造することのできるセラミックスグリーンシート用スラリーの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するため、本発明に係るセラミックスグリーンシート用スラリーの製造方法では、まず、少なくともセラミックス粉体と溶媒を用いてセラミックススラリーを製造し、このセラミックススラリーの製造とは別にバインダを溶媒に均一に溶解させてバインダ液を製造し、次いで、上記バインダ液に可塑剤を添加・混合してバインダ可塑剤混合液を製造する。

【0009】その後、上記バインダ可塑剤混合液と上記セラミックススラリーを混合攪拌して最終的にスラリーを製造する際に、以下の条件を満たす予備混合と本混合の2段階に分けて混合するようにした。

【0010】*予備混合

バインダ可塑剤混合液の温度と、セラミックススラリーの温度をともに30℃以上にして低粘度にする。この時、両者の温度差が10℃以下になるような温度にする。係る状態でバインダ可塑剤混合液をセラミックススラリーに混ぜるとともに低速攪拌する。

【0011】*本混合

予備混合で得られたスラリーを、30℃以下に低下させて高粘度した状態で高速攪拌する（請求項1）。

【0012】そして、前記バインダの一例をあげると例えばポリビニルブチラルを用いることが好ましく、また前記可塑剤の一例をあげると例えばジブチルフタレートを用いることが好ましい（請求項2）。

【0013】ここで、セラミックススラリーを製造する手法として、例えば、セラミックス粉体を溶媒に分散させることにより行うことができる。また、係る分散処理をする際に、所定の分散剤を添加してももちろんよい。すなわち、少なくともセラミックス粉体と溶媒を用いてとしたのは、係る分散剤などのセラミックススラリーを製造する際の促進剤などの添加することを許容するためである。さらにまた、別の方法としては所定粒径のセラミックス粉体を溶媒を用いて湿式粉碎し、未乾燥状態にすることによりセラミックススラリーを製造することもできる。このように、種々の方法を探ることができる。

【0014】すなわち、本発明によれば、まず、セラミックス粉体を溶媒に均一に分散させてセラミックススラリーを製造する。これとは別にバインダを溶媒に均一に溶解させてバインダ液を製造する。このようにそれぞれ別々に溶媒に分散・溶解しているので、ともに均一に溶解される。さらに、バインダ液に可塑剤を添加して、攪拌し均一に混合させることにより、バインダの絡み具合が十分にほぐれたバインダ可塑剤混合液を製造する。そして、このようにして製造したバインダ可塑剤混合液を上記セラミックススラリーに混合してスラリーを製造するが、両者はともに液状であり、バインダ可塑剤混合液と比較して粘度の低いセラミックススラリーに混ぜるので、混合しやすく全体に均一に混ざり合う。

【0015】さらに、最終の混合処理を行うに際し、予後混合と本混合という2段階に分けたことにより、以下のような作用効果が生じる。まず予備混合することにより、低粘度の状態で2種類の材料が混合されるので、互いに馴染みやすく、短時間で全体的に均一に混ざり合う。そして、所望の低粘度の状態にするのが、種々の実験を繰り返し行ったところ30℃以上であればよいことがわかった。但し、たとえ両者とも30℃以上であったとしても、その温度差が10℃よりも大きいと、セラミックスの凝集が生じることがわかったので、上記したように温度差の範囲を10℃以下になるようにした。

【0016】上記のように、セラミックススラリーとバインダ可塑剤混合液とが、予備混合ですでに全体的に均一に混ざり合っているため、本出願人の先提案に係る発明における混合処理に相当する高速攪拌する本混合を行い、バインダやセラミックス粒子に強い剪断力を加えて最終製品であるスラリーを製造する工程が短時間で済む。すなわち、高粘度にしないと、十分な剪断力を効率よく与えることができず、結果としてスラリーを得るのに時間がかかる。そして、所望の高粘度の状態にするの

は、種々の実験を繰り返し行ったところ30℃以下であればよいことがわかった。

【0017】つまり、本発明では、各材料を均一に分散させるには、粘度が低い方が好ましく、十分な剪断力を与えるには粘度が高い方が好ましいので、予備混合で主として材料を均一に混ぜることを行い、高速攪拌の本混合では、主として剪断力を与えることを行うことにより、各工程で効率よく作業を行い、結果としてトータルの処理時間を短縮することができた。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るセラミックスグリーンシート用スラリーの製造方法の好適な実施の形態の一例を添付図面を参照にして詳述する。図1は本発明に係るスラリーの製造方法の実施の形態の一例の製造工程図を示している。

【0019】同図に示すように、まずセラミックス粉体を溶媒に均一に分散させてセラミックススラリーを製造する。また、これとは別にバインダを溶媒に均一に溶解させてバインダ液を製造する。さらに、この溶解したバインダ液に可塑剤を添加して、攪拌し均一に混合させたバインダ可塑剤混合液を製造する。そして、このようにして製造したバインダ可塑剤混合液を上記セラミックススラリーに混合することによりスラリーを製造する。

【0020】すなわち、上記方法によれば、セラミックスはスラリー状（懸濁液）となり、また、バインダも溶液（液体）となっているのでともに流動性が良く、均一に混ざりやすくなる。さらに、両者を混合する前に、バインダ溶液に可塑剤を添加しているので、バインダの絡み具合がほぐれる。よって、バインダとセラミックス粒子が混ざりやすくなるので、より均一に分散される。

【0021】なお、セラミックス粉末単体を溶媒に分散させたり、バインダ単体を溶媒に溶解させることは、溶媒に対する添加量も少なくまたそれぞれが単一種類であるので溶媒に対して比較的簡単に均一に分散・溶解させることができる。したがって、上記製造工程により製造されたスラリーは、塊のない、均一に分散されたものとなる。

【0022】ここで本発明では、上記した最終工程であるバインダ可塑剤混合液とセラミックススラリーの混合の際に、まず、加熱して両者の粘度を低下させた状態で低速攪拌する予備混合を行う。この時行う加熱温度としては、例えば溶媒の沸点以下でバインダがゲル化しない30℃以上の任意の温度とするのが好ましい。

【0023】そして、混合する際のバインダ可塑剤混合液の温度と、セラミックススラリーの温度は、同じでもよく或いは異なってもよいが、その温度差が大きくなるとセラミックスの凝集が起こるため、できるだけ近い方が好ましい。そして実験の結果、10℃以内であれば凝集が生じないことがわかったため、係る温度差以内で、任意に設定することである。

【0024】このように、低粘度になっており、しかも低速で攪拌することにより、バインダ可塑性混合液とセラミックススラリーは、短時間で馴染み各部位で均一に存在するようになる。

【0025】上記のようにして予備混合を行ったならば、次に、粘度を上げる。具体的には温度を低下させることにより行う。このように粘度を上げた状態で高速攪拌する本混合を行う。これにより、バインダやセラミックス粒子に強い剪断力が加わり、所望の状態に分散されたスラリーが形成される。この時、予備混合ですでにセラミックススラリーとバインダ可塑性混合液が互いに馴染んで均一になっているので、先提案の発明のように、いきなり高速攪拌による混合を行う場合に比べて短時間で均一に分散された所望のスラリーを製造することができる。

【0026】次に上記実施例の効果を実証するための実験を行った。その結果を以下に示す。本実験は、上記した本発明の製造工程における予備混合と本混合の条件を適宜変えて実験を行い、製造されたスラリーの状態を検証することにより各混合時の条件の良否を評価した。

【0027】まず、セラミックス粉体として平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系のものを用い、そのセラミックス粉体100重量部をホモジナイザーを用いて溶媒のエチルアルコール33重量部に0.5h分散させセラミックススラリーを製造した。また、バインダとして10.5重量部のポリビニルブチラール(PVB)粉を溶媒のエチルアルコール31.5重量部に溶解したバインダ液を製造し、そのバインダ液と可塑

剤としての5.25重量部のジブチルフタレート(DBP)を混合し、バインダ可塑性混合液を製造した。

【0028】そして、上記のように製造したセラミックススラリーとバインダ可塑性混合液とを下記の表1に示す条件で予備混合と本混合を行った。

【0029】

【表1】

スラリー混合条件

		周 速 [m / s]		時 間 [m i n]	混合結果
		低速軸	高速軸		
①	予備混合	0.35	0	1.5	表2
②	本混合	0.35	5.9	—	表3

より具体的には、低速軸アンカーブレードと高速軸ディスクを有するミキサーを用い、予備混合は低速軸アンカーブレードのみを用い、セラミックススラリーとバインダ可塑性混合液の温度を変えて粘度を変化させた状態で配合し、製造されたスラリーの分散状態をグラインドゲージを用いて調べた。なお、周速と攪拌時間は表に示す条件で一定にした。その結果、下記表2に示すような実験結果が得られた。

【0030】

【表2】

セラミックススラリーとバインダ・可塑性混合液の粘度によるスラリーの分散状態

No	粘度 [cp]	(温度 [°C])		スラリーの分散状態	
		セラミックススラリー	バインダ・可塑性混合液	グラインドゲージ値 [μm]	
※ 1	200 (25)	45000 (25)		1	不均一
※ 2	200 (25)	28400 (35)		0	不均一
※ 3	200 (25)	17000 (45)		5	凝集
※ 4	200 (25)	7500 (65)		15	凝集
※ 5	100 (35)	45400 (25)		≥15	凝集
6	100 (35)	28400 (35)		0	
7	100 (35)	17000 (45)		0	
※ 8	80 (45)	45400 (25)		≥15	凝集
9	80 (45)	28400 (35)		0	
10	80 (45)	17000 (45)		0	
※ 11	50 (65)	17000 (45)		≥15	凝集
12	50 (65)	7500 (65)		0	
※ 13	140 (85)	7500 (65)		5	凝集

※ 比較例

上記した表2に示す結果から明らかなように、セラミックススラリーとバインダ可塑性混合液の少なくとも一方

の粘性が高い(温度が25℃以下の)場合(No. 1～5, 8)には、均一に混ざらなかったり、さらには凝集

を生じた。また、たとえ、両者の粘性が低い場合でも、その温度差が10℃よりも大きい場合(No. 11, 13)は、凝集を発生してしまい、不良品となった。したがって、実験の結果、セラミックススラリーとバインダ可塑性混合液の温度差が10℃以内で、しかも粘度が低い方が分散状態の良い混合スラリーが製造されることがわかった。

【0031】次に、上記した予備混合を行った結果得られた凝集のない混合スラリーを用い、上記表1中の⑥に示した条件で本混合を行った。なお、混合時間は、均一な分散状態からなるスラリーが得られるまで高速攪拌を続けるようにした。また、この本混合を行う際のスラリーの粘度(温度)も適宜替えて実験を行った。その結果、下記の表3に示す実験結果が得られた。なお、表3中のNoは、表2のNoと同じものである。

【0032】

【表3】

混合スラリーの粘度によるスラリーの分散状態

	混 合 ス ラ リ ー			高 速 攪 拌 時 間 [min]
	No	粘 度 [cp]	温 度 [℃]	
※	1	1280	15	180
※	1	830	25	240
※	1	660	35	150
※	2	1200	15	45
※	2	800	25	60
※	2	650	35	90
	6	1200	15	20
	6	800	25	30
※	6	650	35	60
	7	800	25	30
※	7	650	35	60
	10	800	25	30
	12	800	25	30

※ 比較例

上記表に示す実験結果より、予備混合で不均一となったNo. 1, 2は、本混合により均一な分散状態になるまでに比較的長時間要した。また、予備混合では均一に分散させたことができたNo. 6, 7であっても、本混合時の粘度が低い(温度が高い)と、高速攪拌時間が長時間要した。つまり、実験結果より、スラリーの温度を25℃以下に下げて粘度を高くした状態で高速攪拌すると、短時間で均一なスラリーが得られることが分かった。

【0033】なお、上記した実施の形態では、セラミックススラリーを製造する際に、セラミックス粉体を溶媒に分散させたが、本発明はこれに限ることはなく、例えば、セラミックス粉体として湿式粉碎したものをを用いても良い。これにより係る場合粉碎時の溶媒とスラリーを製造する際の溶媒を同一もしくは粉碎時の溶媒を含む混

合溶媒とすれば、粉碎した粉体を乾燥させることなくスラリー化できるため、セラミックス粉体の凝集がなく粉碎した効果が得られやすくなる。

【0034】すなわち、溶媒にバインダが溶解または膨潤するもの、可塑性が溶解するものを用いることにより、湿式粉碎したセラミックススラリーを乾燥させることなくそのまま用い、その未乾燥のセラミックススラリーを、バインダを溶媒に溶解して製造したバインダ液にさらに可塑性剤を添加して得られたバインダ・可塑性剤混合液と混合(予備混合+本混合)することにより、グリーンシート用のスラリーを製造する。

【0035】そして、係る方法では、乾燥処理が不要でかつ湿式粉碎とセラミックススラリーの製造を一工程で行えるため、処理工程の簡易化に伴う処理時間のさらなる短縮を図ることができる。

【0036】また、図1中破線で示したように、セラミックス粉体を溶媒に分散させる際に、分散剤を適量添加するようにしてもよい。このように、分散剤を適量添加することにより、セラミックススラリーや、バインダ液がより均一に分散された状態となり、その結果最終的に製造されるスラリーの均一性をより向上させることができ、しかも、均一に分散されたもの同士を混合することになるので、より短時間で混合することができる。

【0037】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るセラミックスグリーンシート用スラリーの製造方法では、セラミックス粉体とバインダとをそれぞれ別々に溶媒に分散・溶解することにより、それぞれ均一に分散・溶解することができる。しかも、得られたバインダ液にはさらに可塑性剤を添加することにより、バインダの絡み具合を十分にほぐしたバインダ可塑性剤混合液を製造することができる。次いで、バインダ可塑性剤混合液をセラミックススラリーに混合してスラリーを製造するが、この混合はともに液状であり、バインダ可塑性剤混合液と比較して粘度の低いセラミックススラリーに混ぜるので、混合しやすく全体に均一にまぜることができる。よって、塊がなく、また均一に分散されたスラリーを製造することができる。しかも、均一に混ざりやすいため、短時間の攪拌で高品質なスラリーを製造することができる。

【0038】しかも、セラミックススラリーとバインダ可塑性剤混合液とを混合する際に、まず低粘度状態で予備混合を行うようにしたため、短時間で各材料を均一に混合することができた。その後、高粘度状態で高速攪拌する本混合を行うようにしたため、セラミックス粒子等に大きな剪断力を与えることができ、しかも、予備混合によりすでに全体的に均一に分散されているので、本混合では均一にする作業はさほど必要がないので、所望の均一に分散されたスラリーを短時間で製造できる。つまり、結果として総処理時間を可及的に減少することができ、生産性が向上した。

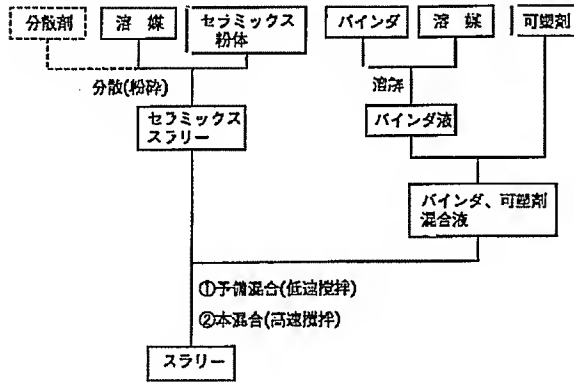
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るセラミックグリーンシート用スラリーの製造方法の実施の形態の一例を説明する製造工程図である。

程図である。

【図2】従来の製造方法を説明する図である。

【図1】



【図2】

